

DEUTSCHES PATENTAMT



AUSLEGESCHRIFT

1 193 498

Deutsche Kl.: 12 o - 23/03

Nummer: 1 193 498

Aktenzeichen: F 32468 IV b/12 o

Anmeldetag: 3. November 1960

Auslegetag: 26. Mai 1965

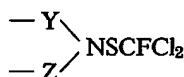
1

Aus der deutschen Patentschrift 887 506 sowie aus der deutschen Auslegeschrift G 12962 IV b/12 o sind bereits fungizide N-Trichlormethylthio-Verbindungen bekannt.

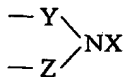
In der deutschen Auslegeschrift F 17281 IV b/12 q werden Umsetzungsprodukte des Perchlormethylmercaptans mit N-substituierten Sulfamiden beschrieben, die sich durch gute fungizide Wirksamkeit auszeichnen.

Diese bekannten Verbindungen sind, vor allem bei phytopathogenen Pilzen, als Fungizide wirksam; verschiedene besitzen auch bakterizide und insektizide Wirkungen. Nachteilig sind jedoch phytotoxische Eigenschaften oder die zu geringe Dauerwirkung der genannten Verbindungen.

Es wurde gefunden, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel



in der Y und Z CO- und/oder SO₂-Gruppen, die mit gleichen oder verschiedenen organischen Resten, einer gegebenenfalls substituierten Aminogruppe oder unter Ringverknüpfung gemeinsam mit einem organischen Rest verbunden sind, bedeuten oder Z für einen organischen Rest, der gegebenenfalls über ein weiteres Heteroatom an Stickstoff gebunden ist, steht, erhält, wenn man in an sich bekannter Weise Verbindungen der allgemeinen Formel



worin X ein Wasserstoffatom oder ein einwertiges Kation bedeutet, mit Dichlorfluormethansulfensäurechlorid umgesetzt.

Man kann diese Umsetzung bei Raumtemperatur oder schwach erhöhter Temperatur in wäßrigem Medium oder in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie Benzol, Dioxan, Tetrachlorkohlenstoff, durchführen. Wenn X für ein Wasserstoffatom steht, sind bei der Reaktion zweckmäßig Säurebindungs- mittel, wie Alkalihydroxyde, -carbonate oder auch tertiäre Amine, zur Bindung des Chlorwasserstoffs zuzusetzen.

Verfahren zur Herstellung von Sulfensäurederivaten

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen

Als Erfinder benannt:

Dr. Erich Klauke, Köln-Flittard;
Dr. Engelbert Kühle, Köln-Stammheim;
Dr. Ferdinand Grewe, Burscheid;
Dipl.-Landw. Dr. Helmut Kaspers, Leverkusen

2

Als für diese Reaktion besonders geeignete Ausgangsmaterialien sind zum Beispiel verwendbar: Phthalimid, Tetrahydrophthalimid, 3,6-Endomethylen-4-tetrahydrophthalimid, 3-Nitrophthalimid, Succinimid, 2,4-Dioxothiazolidin, Parabansäure, Benzolsulfosäuremethanamid, 4-Chlorbenzolsulfosäureanilid, Chlormethansulfosäureanilid oder N,N,N'-Trimethylsulfamid.

Die neuen erfindungsgemäßen Verbindungen sind als Pflanzenschutzmittel, vor allem als Fungizide geeignet. Sie besitzen bei guter Pflanzenverträglichkeit eine sehr gute fungizide Wirksamkeit und gegenüber den entsprechenden Derivaten des Perchlormethylmercaptans — wahrscheinlich wegen der im Vergleich mit der Trichlormethylgruppe stabileren Dichlorfluormethylgruppe — eine sehr lange Dauerwirkung bei ausgezeichneter Stabilität.

Die hohe akute Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen gegenüber den entsprechenden Trichlormethylmercaptoderivaten verdeutlicht nachfolgender Gewächshausversuch. Hierbei wurden Tomatenpflanzen (Bonny best) mit wäßrigen Aufbereitungen (unter Zusatz von Aceton und Emulgator als Lösungsvermittler) der Verbindungen gespritzt,

nach 24 Stunden mit Zoosporangien von *Phytophthora infestans* künstlich inokuliert und in Feuchtkammern bei 20°C und 100% Feuchtigkeit 5 Tage lang inkubiert. Dann wurde der Befall ermittelt und in Prozent des Befalls der unbehandelten Kontrolle, deren Befallsgrad = 100 gesetzt wurde, ausgedrückt.

Tabelle 1

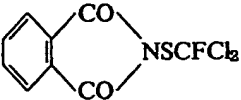
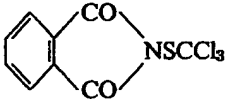
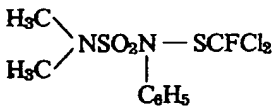
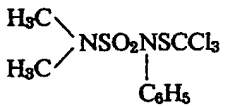
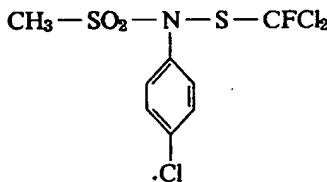
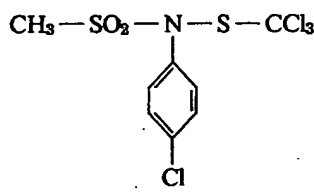
Verbindung	Befallsgrad bei Wirkstoffkonzentrationen von	
	0,025%	0,0062%
 (gemäß Beispiel 1)	0	5
 (bekannt)	3	14
 (gemäß Beispiel 2)	0	3
 (bekannt)	1	13
 (gemäß Beispiel 4)	0,8	12
 (bekannt)	12	36
Kontrolle	100	100

Tabelle 2



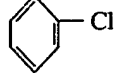
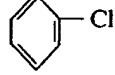
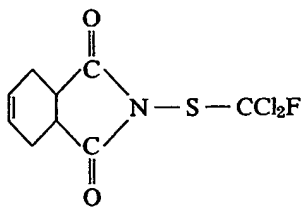
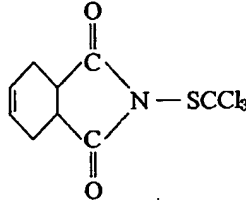
Verbindung	Befallsgrad bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,025%
10 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{N}(\text{SCFCl}_2)-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  (gemäß Beispiel 2)	2
20 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{N}(\text{SCCl}_3)-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  (bekannt)	41
30 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{N}(\text{SCFCl}_2)-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}$  (gemäß Beispiel 2)	4
40 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{N}(\text{SCCl}_3)-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}$  (bekannt)	67
50  (gemäß Beispiel 3)	0,4
60  (bekannt)	31
Kontrolle	100

Tabelle 3

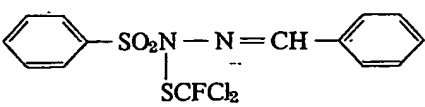
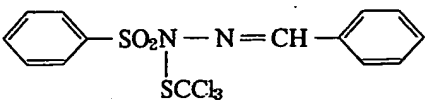
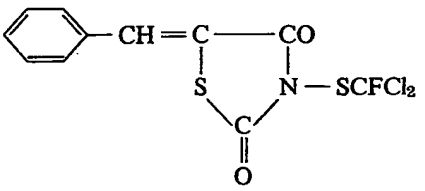
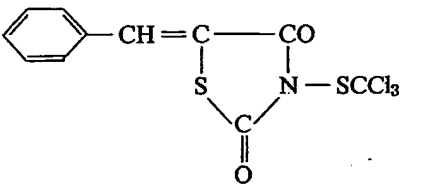
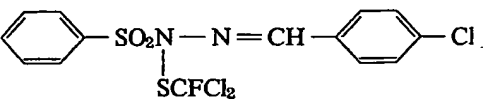
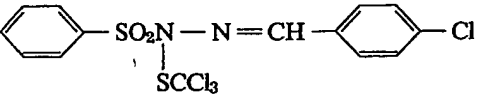
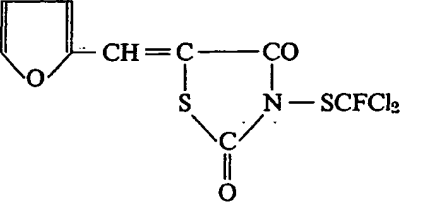
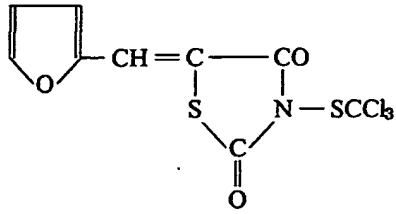
Verbindung	Befallsgrad bei Wirkstoffkonzentrationen von		
	0,1%	0,025%	0,0125%
 (gemäß Beispiel 5)	20	48	73
 (bekannt)	53	74	97
 (gemäß Beispiel 6)	2	11	24
 (bekannt)	8	23	55
Kontrolle	100	100	100

Tabelle 4

Verbindung	Fungizide Wirksamkeit im Sporenkeimtest bei Anwendung gegen <i>Fusicladium dendriticum</i> in % der unbehandelten Kontrolle (= 100%) (gekeimte Sporen) bei Wirkstoffkonzentrationen von	
	0,0001%	0,00005%
 (gemäß Beispiel 5)	72	82
 (bekannt)	82	84
 (gemäß Beispiel 6)		72

Verbindung	Fungizide Wirksamkeit im Sporenteimtest bei Anwendung gegen <i>Fusicladium dendriticum</i> in % der unbehandelten Kontrolle (= 100%) (gekeimte Sporen) bei Wirkstoffkonzentrationen von	
	0,0001%	0,00005%
 <p>(bekannt)</p> <p>Kontrolle</p>	100	81



Beispiel 1

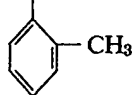
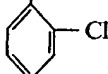

18,5 g Phthalimidkalium werden in 100 ml Toluol aufgeschlämmt und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 17,0 g Dichlorfluormethansulfensäurechlorid in 50 ml Toluol versetzt. Hierbei steigt die Temperatur bis etwa 40°C an. Man erhitzt 1/2 Stunde auf 80°C, filtriert heiß vom ausgefallenen Kaliumchlorid und saugt das in der Kälte anfallende Kristallsat ab. Nach Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 9 g N-Dichlorfluormethylthio-phthalimid vom F. = 152 bis 152,5°C.

Beispiel 2

20 g N,N-Dimethyl-N'-phenylsulfamid und 17 g Dichlorfluormethansulfensäurechlorid werden in 100 ml Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit 11 g Triäthylamin versetzt. Hierbei steigt die Temperatur bis etwa 40°C an. Nach kurzem Rühren wird Wasser zugesetzt, die Toluolschicht über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand kristallisiert hierbei und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 110 bis 112°C. Man erhält 18 g N,N-Dimethyl-N'-phenyl-N'-dichlorfluormethylthiosulfamid.

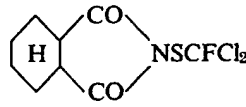
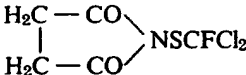
In analoger Weise erhält man die folgenden Verbindungen:

Konstitution	Schmelzpunkt (°C)
$(H_3C)_2N - SO_2 - N - SCFCl_2$ 	81 bis 82
$(H_3C)_2N - SO_2 - N - SCFCl_2$ 	97

Konstitution	Schmelzpunkt (°C)
$(H_3C)_2N - SO_2 - N - SCFCl_2$ 	60 bis 61
$(H_3C)_2N - SO_2 - N - SCFCl_2$ 	82
$(H_3C)_2N - SO_2 - N - SCFCl_2$ 	116

Beispiel 3

38 g Δ⁴-Tetrahydrophthalimid werden unter Zusatz von 10 g Natriumhydroxyd in 170 ml Wasser gelöst und innerhalb von 15 Minuten bei 13 bis 15°C mit 43 g Dichlorfluormethansulfensäurechlorid versetzt. Hierbei bildet sich allmählich ein Kristallbrei, der nach kurzem Rühren abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Das N-Dichlorfluormethylthio-tetrahydrophthalimid schmilzt bei 102 bis 104°C. In entsprechender Weise erhält man folgende Sulfensäurederivate:

Konstitution	Schmelzpunkt (°C)
	46 bis 48
	82 bis 84

Konstitution	Schmelzpunkt (°C)
	126 bis 128
	Kp.11 = 141 bis 143

Beispiel 4

46,6 g Benzolsulfanilid werden unter Zusatz von 8 g Natriumhydroxyd in 250 ml Wasser gelöst und unter Kühlung bei 15 bis 20°C tropfenweise mit 34 g Dichlorfluormethansulfensäurechlorid versetzt. Man saugt die ausgeschiedenen Kristalle ab und kristallisiert das N-Dichlorfluormethylthio-N-phenylbenzolsulfonamid aus Methanol um. F. = 116 bis 120°C.

Bei analoger Arbeitsweise erhält man folgende Verbindungen:

Konstitution	Schmelzpunkt (°C)
	— (Öl)
	52
	58
	119
	136
	119

Konstitution	Schmelzpunkt (°C)
	95
	66 bis 68
	89 bis 92
	ölilig

Beispiel 5

Man löst 37 g Furfuryliden-benzolsulfonylhydrazon unter Zusatz von 6 g Natriumhydroxyd in 200 ml Wasser und versetzt diese Lösung bei 15 bis 20°C mit 26 g Fluordichlormethansulfensäurechlorid. Hierbei tritt Kristallisation der Mischung ein. Man rührt das Reaktionsgemisch noch eine Zeitlang und saugt dann die Kristalle ab. F. = 100 bis 103°C. Die Ausbeute beträgt 45 g N-Dichlorfluormethylthio-furfuryliden-benzolsulfonylhydrazon.

Bei analoger Arbeitsweise erhält man die folgenden Verbindungen:

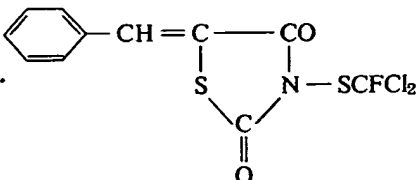
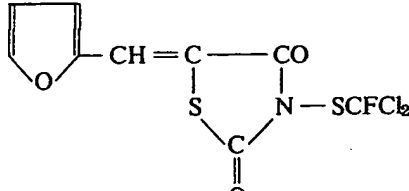
Konstitution	Schmelzpunkt (°C)
	87 bis 91
	121 bis 123

Beispiel 6

Man löst 11,7 g Thiazolindion-(2,4) unter Zusatz von 4 g Natriumhydroxyd in 100 ml Wasser und versetzt diese Lösung bei 10 bis 15°C mit 17 g Fluordichlormethansulfensäurechlorid. Das ausfallende Kristallinat (21 g) wird abgesaugt und getrocknet. Das 3-Dichlorfluormethylthio-thiazolindion-(2,4) schmilzt bei 49 bis 52°C.

In analoger Weise erhält man folgende Verbindungen:

11

Konstitution	Schmelzpunkt (°C)
	135
	127

Beispiel 7

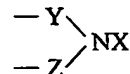
22 g 3,5-Dinitrobenzoesäuremethylanid und 17 g Fluordichlormethansulfenylsäurechlorid werden in 200 ml Dioxan gelöst und bei Raumtemperatur mit 11 g Triäthylamin versetzt. Die Temperatur steigt bis etwa 40°C an. Man versetzt das Reaktionsgemisch mit Wasser und setzt dem öligen Rückstand Methanol zu. Hierbei tritt Kristallisation ein. Man erhält 12 g

12

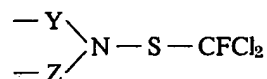
N - Dichlorfluormethylthio - N - methyl - 3,5 - dinitrobenzoesäureamid vom F. = 90 bis 92°C.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Sulfensäurederivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man in an sich bekannter Weise Verbindungen der allgemeinen Formel



in der Y und Z CO- und/oder SO₂-Gruppen, die mit gleichen oder verschiedenen organischen Resten, einer gegebenenfalls substituierten Amino-Gruppe oder unter Ringverknüpfung gemeinsam mit einem organischen Rest verbunden sind, bedeuten oder Z für einen organischen Rest, der gegebenenfalls über ein weiteres Heteroatom am Stickstoffatom gebunden ist, steht und X ein Wasserstoffatom oder ein einwertiges Kation bedeutet, mit Dichlorfluormethansulfensäurechlorid zu Verbindungen der allgemeinen Formel



in der Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, umsetzt.